



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000038472 A**(43) Date of publication of application: **08.02.00**

| | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl</p> <p>C08K 5/32 H01M 8/02 H01M 8/10 // C08L 79/04</p> | |
| <p>(21) Application number: 11109538</p> <p>(22) Date of filing: 16.04.99</p> <p>(30) Priority: 20.05.98 JP 10153644</p> | <p>(71) Applicant: HONDA MOTOR CO LTD</p> <p>(72) Inventor: AKITA KOJI ICHIKAWA MASAO NOZAKI KATSUTOSHI KOYANAGI HIROYUKI IGUCHI MASARU</p> |

(54) **SOLID POLYELECTROLYTE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acid-doped solid polyelectrolyte of low water absorption, causing no leaching of the dopant included therein even under pressing, and excellent in stability in water or a methanol atmosphere, proton conductivity and methanol barrier property.

SOLUTION: This solid polyelectrolyte is obtained by doping a polymeric compound having imidazole ring such

as polybenzimidazole with pref. 1-10 molecules, per repeating structural unit of the molecular chain of the above polymeric compound, of an acid prepared by substituting phenyl group-bearing functional group(s) for the hydrogen atom(s) of an inorganic acid such as phosphoric acid; wherein it is preferable that this solid polyelectrolyte is produced by blending e.g. a trifluoroacetic acid solution of the above polymeric compound with a dope solution.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-38472
(P2000-38472A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 K 5/32
H 0 1 M 8/02
8/10
// C 0 8 L 79/04

識別記号

F I

C 0 8 K 5/32

H 0 1 M 8/02

8/10

C 0 8 L 79/04

メモード (参考)

P

A

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-109538

(22) 出願日 平成11年4月16日 (1999.4.16)

(31) 優先権主張番号 特願平10-153644

(32) 優先日 平成10年5月20日 (1998.5.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 秋田 浩司

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 市川 政夫

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

(57) 【要約】

【課題】 吸水性が低く、プレスを行ってもドーパントが流出せず、水またはメタノール雰囲気中における安定性、プロトン伝導性、メタノール遮断性に優れた酸ドーブ高分子固体電解質を提供すること。

【解決手段】 ポリベンズイミダゾールなどのイミダゾール環を有する高分子化合物に、リン酸などの無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸を、上記高分子化合物の分子鎖の繰り返し構造単位当たり、好ましくは1~10分子ドーブしてなる固体高分子電解質。なお、上記固体高分子電解質は、トリフルオロ酢酸などの溶液をドーブ溶液とブレンドすることにより製造されることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イミダゾール環を有する高分子化合物に、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸をドーブしてなる固体高分子電解質。

【請求項2】 イミダゾール環を有する高分子化合物が、ポリベンズイミダゾールであり、かつ無機酸が、リン酸である請求項1記載の固体高分子電解質。

【請求項3】 固体高分子電解質が溶液ブレンド法により製造された請求項1～3のいずれか1項記載の固体高分子電解質。

【請求項4】 ドーブされる酸が、イミダゾール環を有する高分子化合物の分子鎖の繰り返し構造単位当たり1～10分子である請求項1または請求項2記載の固体高分子電解質。

【請求項5】 溶液ブレンド法の溶媒が、トリフルオロ酢酸である請求項4記載の固体高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質に関し、さらに詳しくは、燃料電池に使用される酸をドーブした高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、次世代型クリーンエネルギー源として燃料電池が重要な地位を占めつつあるが、その高出力、高エネルギー密度という特性を保持し、かつ小型軽量化を実現するために、高いプロトン伝導性を有する高分子固体電解質ないしは高分子固体電解質膜が開発されている。高分子固体電解質膜としては、一般的には、スルホン化されたポリフルオロオレフィン（デュボン社製、商品名ナフィオン）などの水和膜や酸ドーブポリベンズイミダゾール（PBI）膜などが知られている。そして、燃料電池の燃料としてメタノールが使用される場合、高分子固体電解質には、燃料用メタノールの遮断性が要求される。しかし、ナフィオンなどの水和膜は、水和プロトンの移動が起こるためメタノール遮断性の限界を有する。一方、酸ドーブPBI膜は、ベース高分子であるPBI中の塩基性に富んだN-H基にドーブした酸を介してプロトン移動が起こると考えられる均一膜である。従って、酸ドーブPBI膜は、プロトン移動に水の移動を伴わないため、メタノール遮断性に優れた高分子固体電解質として期待されている。

【0003】この酸ドーブPBI膜として、例えば、PBI膜をリン酸溶液に浸して作製されたリン酸ドーブPBI膜〔J. S. Wainright et. al., J. Electrochem. Soc. Vol. 142, No. 7, L122, July (1995)〕、PBI膜をリン酸溶液または硫酸水溶液中で酸を収着させた酸ドーブPBI膜（米国特許第5,525,436号明細書）、あるいは、酸含浸PBIおよび酸含浸アルキルもしくはアリールスルホン化PBI膜またはアルキル

もしくはアリールスルホン化PBI膜（特開平73908号公報）が提案されており、リン酸ドーピングの方が優れた特性を示している。

【0004】しかしながら、これらリン酸ドーブPBI膜について検討した結果、以下の問題点が明らかになってきた。PBIは若干の吸水性を有するが、ドーバントとして水との親和性の極めて高いリン酸を用いてドーブすることにより、リン酸ドーブPBI膜は吸水によるしわの発生が起こりやすくなる。従って、リン酸ドーブPBI膜を用いてMEA〔膜電極接合体（膜と電極をアッセンブリしたもの）〕を作製し、スタックを組み立てて運転をすると、ガスや液体の漏れを生じる原因となる。また、リン酸ドーブPBI膜の薄膜化にも限界がある。

【0005】特に、PBIを構成する塩基性のイミダゾール環当たりリン酸を2分子以上（N-H基当たりリン酸を1分子以上）ドーブしたものは、MEA製作時にホットプレスをするることにより、結合にあずからないフリーのリン酸が電極層、拡散層にしみだす。そのため、水素燃料電池においては、しみだしたリン酸はイオノマーとしても作用するが、これが過多の場合には、反応ガスなどの触媒金属への拡散を阻害する。

【0006】上記ホットプレスなどにより電極内にしみだしたリン酸は、固定化されていないため、気体反応セル内の水分が、運転停止などにより凝結した際には電極内から流出する可能性がある。また、これら気体反応セル内の凝結水浸漬状態、または液体供給DMFC（ダイレクトメタノール燃料電池）のような水またはメタノール浸漬状態においては、PBI膜内の固定化されたリン酸も容易に脱ドーブして流出するため、結果的にPBI膜のイオン伝導性の低下をきたす。

【0007】PBI膜のリン酸ドーピングは、塩基性（N-H基）を有するPBI膜を、強酸でありメタノール溶解性の極めて高い無機リン酸のメタノール高濃度溶液に浸漬することによって行われる。しかし、無機リン酸以外（例えば、有機リン酸化合物）は、溶解性が低いので高濃度溶液を調製することができず、酸の解離度も低く、かつドーバントの分子サイズも大きいために、上記浸漬方法ではドーピングが困難である。以上のように、リン酸ドーブPBI膜は、液体供給DMFCの高分子固体電解質膜として使用することが困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のようなリン酸ドーブPBIの現状の問題点を背景になされたものであり、吸水性が低いため、吸水により製膜時にしわが生ずることなく、プレスを行ってもドーバントが流出せず、水またはメタノール雰囲気中における安定性に優れ、プロトン伝導性、メタノール遮断性に優れた高分子固体電解質を提供することにある。

【0009】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、無機リン酸に替えて、有機基を導入す

ることにより疎水性を高めた、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸をドーパントとして用い、イミダゾール環を有する高分子化合物と前記ドーパントを溶液ブレンド法によって混合したのち、製膜して得られる高分子固体電解質膜がドーパ安定性、プロトン伝導性、およびメタノール遮断性に優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、イミダゾール環を有する高分子化合物に、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸をドーピングしてなる固体高分子電解質を提供するものである。この場合、イミダゾール環を有する高分子化合物が、ポリベンズイミダゾールであり、かつ無機酸が、リン酸であることが好ましい。また、上記固体高分子電解質は、溶液ブレンド法により製造することができ、ドーピングされる酸が、イミダゾール環を有する高分子化合物の分子鎖の繰り返し構造単位当たり1～10分子であることが好ましい。さらに、溶液ブレンド法の溶媒としてトリフルオロ酢酸を好適に使用することができる。

【0011】

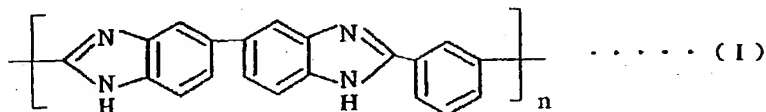
【発明の実施の形態】本発明は、イミダゾール環を有する高分子化合物に、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸をドーピングしてなる固体高分子電解質を提供するものである。本発明において使用されるイミダゾール環を有する高分子化合物としては、酸性のドーパントのプロトンの受容基として機能するイミダゾール環を繰り返し構造単位として持ち、ドーピングによりプロトン伝導性を有し、かつ燃料電池の作動温度範囲において高い安定な高分子化合物であればいかなるものでもよい。通常、分子量1,000～100,000のものが用いられる。本発明において使用されるイミダゾール環を有する高分子化合物の分子量が1,000未満の場合は、得られる電解質基材としての物性が劣り、一方、100,000を超えると、溶剤に対する溶解性が

低下し、成形が困難となり好ましくない。

【0012】このようなイミダゾール環を有する高分子化合物として、例えば、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズビスイミダゾールなどを挙げることができる。通常、ポリベンズイミダゾールは、芳香族二塩基酸および芳香族テトラミンから製造することができ、例えば、ポリ-2, 2' - (m-フェニレン) - 5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2' - (ピリジレン-3'', 5'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2' - (フリレン-2'', 5'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2' - (ナフチレン-1'', 6'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2' - (ビフェニレン-4'', 4'') - 5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2' - アミレン-5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2' - オクタメチレン-5, 5' - ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 6' - (m-フェニレン) - ジイミダゾールベンゼン、ポリ-2', 2' - (m-フェニレン) - 5, 5' - ジ (ビベンズイミダゾール) エーテル、ポリ-2', 2' - (m-フェニレン) - 5, 5' - ジ (ベンズイミダゾール) スルフィド、ポリ-2', 2' - (m-フェニレン) - 5, 5' - ジ (ベンズイミダゾール) スルホン、ポリ-2', 2' - (m-フェニレン) - 5, 5' - ジ (ベンズイミダゾール) メタン、ポリ-2', 2'' - (m-フェニレン) - 5, 5'' - ジ (ベンズイミダゾール) - プロパン-2, 2, および、ポリ-2, 2' - (m-フェニレン) - 5', 5'' - ジ (ベンズイミダゾール) - エチレン-1, 2などが挙げられる。好ましい化合物として、ポリ-2, 2' - (m-フェニレン) - 5, 5' - ビベンズイミダゾール (poly [2, 2' - (m-phenylene) - 5, 5' - bibenzimidazole]) が挙げられ、その構造は(化1) [一般式(1)]で示される。

【0013】

【化1】

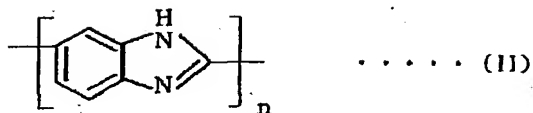


【0014】また、このポリベンズイミダゾールは、互いにオルト位に一对のアミン置換基と芳香核に位置するカルボキシレートエステル基とを有する少なくとも1つの芳香族化合物の自己縮合によって製造することもでき、例えば、3, 4-ジアミノナフタレン-1-カルボン酸、5, 6-ジアミノナフタレン-2-カルボン酸、6, 7-ジアミノナフタレン-1-カルボン酸、6, 7-ジアミノナフタレン-2-カルボン酸、3, 4-ジアミノ安息香酸などを含み、ジアミノカルボン酸またはそのエステル類などである。好ましい化合物として、4-フェノキシカルボニル-3', 4'-ジアミノフェニル

エーテルから得られるポリ-5-(4-フェニレンオキシ)ベンズイミダゾール、および3, 4-ジアミノ安息香酸から得られるポリ-2, 5(6)-ベンズイミダゾールを挙げることができる。ポリ-2, 5-ベンズイミダゾールの構造は、(化2) [一般式(II)]で示される。

【0015】

【化2】



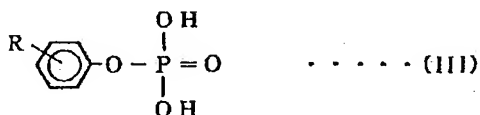
【0016】また、ポリベンズビスイミダゾールの例としては、例えば、ポリ-2, 6' - (m-フェニレン) ベンズビスイミダゾール、ポリ-2, 6' - (ピリジレン-2'', 6'') ベンズビスイミダゾール、ポリ-2, 6' - (ピリジレン-3'', 5'') ベンズビスイミダゾール、ポリ-2, 6' - (ナフチレン-1'', 6'') ベンズビスイミダゾール、ポリ-2, 6' - (ナフチレン-2'', 7'') ベンズビスイミダゾールなどを挙げることができる。好ましい化合物としては、ポリ-2, 6' - (m-フェニレン) -ベンズビスイミダゾールである。

【0017】本発明において、ドーピングに使用される酸、すなわちドーパントは、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸であって、硫酸、リン酸、亜リン酸などの水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した有機化酸を挙げることができ、とりわけ、有機リン酸を好適に使用することができる。硫酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した硫酸化合物として、例えば、フェニル硫酸などがある。

【0018】また、リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸、すなわち、有機リン酸化合物として、(化3) [一般式 (III)] で示されるフェニルリン酸誘導体、あるいは、一般式 (化4) [一般式 (I V)] で示されるジフェニルリン酸誘導体を挙げることができる。

【0019】

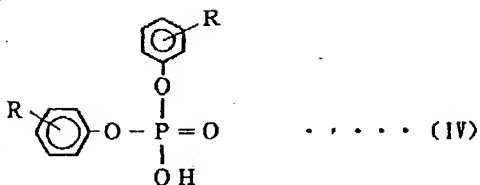
【化3】



【0020】(ただし、式中、Rは水素原子、C₁ ~ C₅ のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

【0021】

【化4】



【0022】(ただし、式中、Rは水素原子、C₁ ~ C₅ のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

【0023】フェニルリン酸誘導体として、例えば、フ

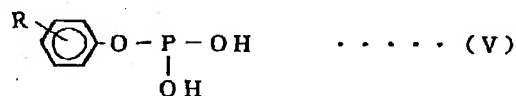
ェニルリン酸、o-トルイルリン酸、p-トルイルリン酸、o-エチルフェニルリン酸、p-エチルフェニルリン酸、p-イソプロピルフェニルリン酸などのアルキル置換フェニルリン酸、o-クロロフェニルリン酸、p-クロロフェニルリン酸、p-ブロモフェニルリン酸などのハロゲン置換フェニルリン酸、あるいはm-ニトロフェニルリン酸などのニトロフェニルリン酸を挙げることができる。

【0024】また、ジフェニルリン酸誘導体として、例えば、ジフェニルリン酸、ジ(o-トルイル)リン酸、ジ(p-トルイル)リン酸、ジ(o-エチルフェニル)リン酸、ジ(p-エチルフェニル)リン酸、ジ(p-イソプロピルフェニル)リン酸などのジ(アルキル置換フェニル)リン酸、ジ(o-クロロフェニル)リン酸、ジ(p-クロロフェニル)リン酸、ジ(p-ブロモフェニル)リン酸などのジ(ハロゲン置換フェニル)リン酸、あるいはジ(m-ニトロフェニル)リン酸などのジ(ニトロフェニル)リン酸を挙げることができる。

【0025】また、本発明において使用される亜リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した亜リン酸化合物として、(化5) [一般式 (V)] で示されるフェニル亜リン酸誘導体を挙げることができ、例えば、フェニル亜リン酸、ジフェニル亜リン酸、ジ(o-トルイル)亜リン酸、ジ(p-トルイル)亜リン酸、ジ(o-エチルフェニル)亜リン酸、ジ(p-エチルフェニル)亜リン酸、ジ(p-イソプロピルフェニル)亜リン酸などのジ(アルキル置換フェニル)亜リン酸、ジ(o-クロロフェニル)亜リン酸、ジ(p-クロロフェニル)亜リン酸、ジ(p-ブロモフェニル)亜リン酸などのジ(ハロゲン置換フェニル)亜リン酸、あるいはジ(m-ニトロフェニル)亜リン酸などのジ(ニトロフェニル)亜リン酸を挙げることができる。

【0026】

【化5】



【0027】(ただし、式中、Rは水素原子、C₁ ~ C₅ のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

【0028】通常、ドーピングは、以下の3とおりの方法がある。

- ①イミダゾール環を有する高分子化合物のポリマーフィルムを、ドーパント液に浸漬する方法(浸漬法)
- ②イミダゾール環を有する高分子化合物の溶液をドーパントの溶液中において界面で凝固させる方法(界面凝固法)
- ③イミダゾール環を有する高分子化合物とドーパントを溶液ブレンドする方法(溶液ブレンド法)

【0029】上記①浸漬法で使用するイミダゾール環を

有する高分子化合物のポリマーフィルムを作製するには、まず、イミダゾール環を有する高分子化合物のポリマー溶液を調製する。このポリマー溶液を調製する溶剤としては、例えば、N, N-ジメチルアセタミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどを挙げることができる。この場合、溶液濃度は、5~30重量%が好ましい。溶液濃度が5重量%未満の場合は、所望のフィルム膜厚を得ることが困難であり、一方、30重量%を超えると、均一なポリマー溶液の調製が困難となる。ドーパント溶液の溶剤としては、テトラヒドロフラン (THF)、メタノール、エタノール、n-ヘキサン、塩化メチレンなどが挙げられる。この場合、溶液濃度は、50~90重量%が好ましい。溶液濃度が50重量%未満の場合は、ドーブ量が低くなり、得られるドーブフィルムのプロトン伝導性が低く、一方、90重量%を超えると、ドーパント溶液にポリマーフィルムが溶解してしまう。

【0030】溶液調製の際の温度は、室温~120℃において行う。通常、ポリマーを均一に溶解するために、溶媒の沸点以下の温度に加熱し、室温まで冷却する。そして、30℃において溶液粘度が50~4,000ポイズ、好ましくは、40~600ポイズとなるように調製する。上記溶液粘度は、温度、およびポリマーの重合度と溶液濃度に依存するが、一般に、粘度が50ポイズ未満の場合は、フィルム作製そのものが困難であり、一方、4,000ポイズを超えると、粘稠すぎて均一なフィルム作製が困難となる。このようにして得られるポリマー溶液を、例えば、ガラス板上にキャストし、通常の方法で脱溶媒してフィルムを作製することができる。また、上記②界面凝固法で使用するイミダゾール環を有する高分子化合物の溶液および、ドーパント溶液の溶剤としては、上記浸漬法で挙げられた溶剤が使用できる。

【0031】上記③溶液ブレンド法で使用する溶液は、イミダゾール環を有する高分子化合物およびドーパントの溶媒であると同時に、生成される酸ドーブ高分子化合物も溶解する必要がある。そのため、イミダゾール環を有する高分子化合物の溶媒として用いられるN, N-ジメチルアセタミドやN-メチル-2-ピロリドンのような溶媒は、生成する酸ドーブ高分子化合物の溶解度が非常に低いために使用できない。生成する酸ドーブ高分子化合物は、濃硫酸やメタンスルホン酸のような強酸にのみ溶解するが、これらの強酸は製膜後の取扱いが困難である。③溶液ブレンド法で使用する溶液としては、好ましくはトリフルオロ酢酸などである。上記③溶液ブレンド法の溶液への溶解温度は、室温~200℃、好ましく

は40~120℃である。

【0032】本発明者らは、イミダゾール環を有する高分子化合物に対する有機置換酸のドーピングについて、以下のごとくいずれの方法が工業的に実施可能であるかを比較検討した。

①浸漬法について、イミダゾール環を有する高分子化合物のフィルムを所定の濃度のドーパント溶液に室温において48時間浸漬し、真空乾燥し、この前後の重量変化よりドーブ量を算出する。

【0033】②界面凝固法について、イミダゾール環を有する高分子化合物のN, N-ジメチルアセタミド溶液を、PTFEフィルム上にキャストし、ドーパントのテトラヒドロフラン溶液中に急速に沈めることにより、両溶液の界面でイミダゾール環を有する高分子化合物を凝固させたのち、真空乾燥し、この前後の重量変化よりドーブ量を算出する。

【0034】③溶液ブレンド法について、イミダゾール環を有する高分子化合物の粉末を、強酸、例えば、トリフルオロ酢酸に溶解したのち、所定量のドーパントを加えて室温において一晚攪拌し、均一となった溶液を、ポリトリフルオロエチレン (PTFE) シート上にキャストし、40℃で脱溶媒する。ドーブ量は、イミダゾール環を有する高分子化合物と、ドーパントの仕込み量比から算出する。

【0035】次に、ドーブフィルムの安定性を調べるために、上記の各方法で得られたドーブフィルムを真空乾燥し、ガラスフィルター中にセットしてソックスレー抽出法により、1モルのメタノール水溶液により85~90℃において所定時間抽出する。ガラスフィルターごと取り出して真空乾燥し、重量減少からドーパントの脱離量を測定する。これらのうち、①浸漬法についての検討結果を表1~表2に、②界面凝固法についての検討結果を表3に示す。

【0036】すなわち、膜厚30μmのPBI (ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール) フィルムをメチルリン酸/THF溶液、メチルリン酸/MeOH溶液、およびフェニルホスホン酸/THF溶液に浸漬した結果を表1に、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸/THF溶液に浸漬した結果を表2に示す。表3は界面凝固法の結果で、PBI (ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール) のDMAc 10重量%溶液をPTFEフィルム上にキャストし、メチルリン酸/THF溶液中に急速に沈めることによりドーピングと凝固を同時に行った結果を示す。

【0037】

【表1】

| 浸漬法 | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|-----------|--------|----------------------|----------|
| ドーバント | 処理前 | | フィルム浸漬処理後 | | | |
| 濃度 | | | | | | |
| | サンプル | PBI | サンプル | 重量変 | 有機リン酸 | 有機リン |
| | ル重量 | 単位数 | ル重量 | 化 | 量 | 酸量 |
| | | | | | ($\times 10^{-4}$) | (mol/PBI |
| (%) | (g) | | (g) | (g) | (mol) | 単位) |
| <u>メチルリン酸/THF</u> | | | | | | |
| 100 | 0.0440 | 0.0002 | 0.1146 | 0.0706 | 6.30 | 4.11 |
| 90 | 0.0457 | 0.0002 | 0.1087 | 0.0630 | 5.62 | 3.53 |
| 80 | 0.0570 | 0.0002 | 0.1178 | 0.0608 | 5.43 | 2.73 |
| 70 | 0.0450 | 0.0002 | 0.0987 | 0.0537 | 4.79 | 3.05 |
| 60 | 0.0488 | 0.0002 | 0.0893 | 0.0405 | 3.62 | 2.12 |
| <u>メチルリン酸/MeOH</u> | | | | | | |
| 100 | 0.0448 | 0.0002 | 0.1193 | 0.0705 | 6.29 | 3.70 |
| 90 | 0.0443 | 0.0002 | 0.1180 | 0.0737 | 6.58 | 4.26 |
| 80 | 0.0486 | 0.0002 | 0.1156 | 0.0670 | 5.98 | 3.53 |
| 70 | 0.0484 | 0.0002 | 0.1084 | 0.0600 | 5.36 | 3.17 |
| <u>フェニルホスホン酸/THF</u> | | | | | | |
| 60 | 0.0465 | 0.0002 | 0.0580 | 0.0115 | 0.727 | 0.45 |
| 50 | 0.0475 | 0.0002 | 0.0555 | 0.0080 | 0.506 | 0.31 |
| 40 | 0.0494 | 0.0002 | 0.0548 | 0.0054 | 0.342 | 0.20 |

【0038】

【表2】

| 浸漬法 | | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|-----------|--------|----------------------|----------|
| ドーバント | 処理前 | | フィルム浸漬処理後 | | | |
| 濃度 | | | | | | |
| | サンプル | PBI | サンプル | 重量変 | 有機リン酸 | 有機リン |
| | ル重量 | 単位数 | ル重量 | 化 | 量 | 酸量 |
| | | | | | ($\times 10^{-4}$) | (mol/PBI |
| (%) | (g) | | (g) | (g) | (mol) | 単位) |
| <u>ジ(2-エチルヘキシル) ホスホン酸/THF</u> | | | | | | |
| 100 | 0.0433 | 0.0002 | 0.0448 | 0.0015 | 0.0465 | 0.03 |
| 90 | 0.0427 | 0.0001 | 0.0439 | 0.0012 | 0.0372 | 0.02 |
| 80 | 0.0405 | 0.0001 | 0.0415 | 0.0010 | 0.0310 | 0.02 |
| 70 | 0.0457 | 0.0002 | 0.0469 | 0.0012 | 0.0372 | 0.02 |

【0039】

【表3】

| 界面凝固法 | | | | | | |
|------------------------------------|------------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------------------------|
| ドーバント濃度 (メチルリン酸 /THF) (%) | ドーブ 液量 (g) | PBI 分子数 (mol) | PBI 量 (g) | 重量変 化 (g) | 有機リン 酸量 (mol) | 有機リン 酸量 (mol/PBI 単位) |
| 100 | 2.53 | 0.0082 | 0.45 | 0.16 | 0.0015 | 0.18 |
| 90 | 4.55 | 0.0148 | 0.80 | 0.71 | 0.0063 | 0.43 |
| 80 | 5.04 | 0.0163 | 0.89 | 1.94 | 0.0173 | 1.06 |

【0040】①の浸漬法では、メチルリン酸は室温で液体であり、無機リン酸と同様にMeOHなどに高濃度で溶解した。しかし、ドーバントとして使用した場合、濃度70%以上でのドーブ率はリン酸に劣り(表1参照)、リン酸では容易に得られるPBI単位当たり5分子レベルのドーブ品を得ることができない。フェニルホスホン酸は固体であり、THFに60%程度溶解するが、これを用いたドーピングはさらに低レベルのものとなる(表1参照)。また、常温で液体であり、水、MeOHに全く溶解しないジ(2-エチルヘキシル)リン酸の場合、高濃度溶液にもかかわらずほとんどドーピングできない(表2参照)。このように、有機リン酸ドーバント溶液によるPBI膜のドーピングは、ドーバントの溶解度低下による高濃度溶液の作成不可能というプロセスの困難さに加えて、高濃度溶液を使用してドーブしてもドーブ能低下を生じるため、無機リン酸なみの高濃度でドーバントを含有するドーブ膜を得るのが困難であることが判明した。

【0041】また、②の界面凝固法では、ドーバント溶液のフィルム界面上への凝固ゲル化が激しく、ドーブ率が上がらないのみならず、ドーピングによるフィルムの収縮が激しく、しわだらけの膜を生成し、実用化することが困難であることが判明した。

【0042】本発明で好ましく用いられる③溶液ブレンド法において、上記ドーブ量(重量増加)とイミダゾール環を有する高分子化合物の処理前重量から、イミダゾール環を有する高分子化合物単位量に対する、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸のドーブ量(モル)を比較検討した。その結果、上記ドーバントの脱離量から、溶液ブレンド法で得られるドーブフィルムからのドーバントの脱離が少なく、また、イミダゾール環を有する高分子化合物の分子鎖の繰り返し構造単位に対する上記酸のドーブ量(モル)が1~10分子(繰り返し構造単位中のN-H基当たり0.5~5分子)の範囲にあることが明らかとなった。このドーブ量は、イミダゾール環を有する高分子化合物の分子鎖の繰り返し構造単位当たり、10分子以下、好ましくは1~6分子である。10分子を超えると、固体の膜形状をとり

得ない。

【0043】このように、③溶液ブレンド法により得られた固体高分子電解質膜は、ドーピングにより吸水性が低下するため、吸水によるしわが生じない。また、液体供給型DMFC(ダイレクトメタノール燃料電池)に用いる際に必要となるメタノール水溶液中でのドーブ安定性も無機リン酸に比べ大幅に向上しており、プロトン伝導性、メタノール遮断性に優れ、燃料電池用の固体高分子電解質膜として有用である。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部および%は、特に断らない限り重量基準である。

【0045】実施例および比較例に使用した主材料は、次のとおりである。

(1) ポリベンズイミダゾール(PBI)樹脂
イミダゾール環を有する高分子化合物であるポリベンズイミダゾール(PBI樹脂として、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール)を使用した。Aldrich株式会社製のPBI粉末(商品名セラゾール)を、ジメチルアセトアミドに濃度10%で溶解させ、加圧ろ過した後、蒸留水中で凝固させ、得られた精製物を真空乾燥して用いた。以下、実施例において、「PBI」とは、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾールを表す。

【0046】(2) ポリベンズイミダゾール(PBI)膜の調製

上記PBI粉末をDMAcに15%で溶解し、ドクターブレードにてキャストした。その後、40℃で脱溶媒させ、蒸留水中で煮沸、真空乾燥して膜厚30および33μmのフィルム(PBI膜)を得た。膜厚30μmのPBI膜を使用して本文中の①浸漬法ドーピングを行った。膜厚33μmのPBI膜を参考例2の未ドーブPBI膜として使用した。

【0047】(3) ポリ-2, 5-ベンズイミダゾール(2, 5-PBI)樹脂

Y. Imai, Macromol. Chem., 83, L179, (1965) の記載に従い、2, 5-PBI 樹脂を合成した。3, 4-ジアミノ安息香酸 1g を 116% ポリリン酸 35g 中で 160°C、1.5 時間加熱し重合体を得た。得られた重合体を、4% NaHCO₂ 水溶液中で一晩中和し、水、メタノール洗浄後、120°C 真空乾燥して 2, 5-PBI を得た。得られた 2, 5-PBI の対数粘度 η_{inh} は 0.36 であった。加熱時間を 6 時間、12 時間にして得られた 2, 5-PBI の対数粘度 η_{inh} は 0.71、0.86 であった。なお、対数粘度 η_{inh} は、2, 5-PBI の 5g/リットル濃硫酸溶液の粘度を、毛細管粘度計を使用して測定し、算出した。本発明の 2, 5-PBI としては、上記対数粘度 0.86 のものを使用した。

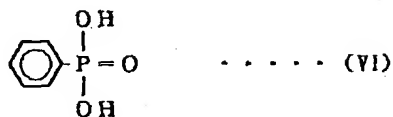
【0048】 (4) リン酸、有機リン酸化合物

リン酸、有機リン酸化合物は、市販の試薬特級をそのまま用いた。すなわち、実施例には、フェニルリン酸〔一般式 (I) において、R=H〕、ジフェニルリン酸〔一般式 (II) において、R=H〕を使用した。また、比較例には、リン酸〔HO-P(O)(OH)₂〕、メチルリン酸〔MeO-P(O)(OH)₂〕、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸〔(C₈H₁₈O)₂P(O)OH〕、ジ(n-ブチル)リン酸〔(n-BuO)₂P

(O)OH〕、フェニルホスホン酸〔(化6)一般式 (VI)〕を使用した。

【0049】

【化6】



【0050】 実施例 1~2、比較例 1~5 (溶液ブレンド法によるドーブPBI膜の調製)

PBI 粉末 2.000g をトリフルオロ酢酸 20ml

(濃度 10%) で溶解した後、表 4 に示す仕込み量のドーバントを加えて室温で一晩攪拌した。均一となった溶液を PTFE シート上にキャストし、40°C において脱溶媒し、80°C で真空乾燥してドーブPBI膜を得た。また、PBI 単位当りドーブ分子数は、PBI 粉末とドーバントの仕込み量から算出した。なお、比較例 3 のジ(2-エチルヘキシル)リン酸ドーブPBI膜は溶媒に溶解せず、製膜できなかった。また、比較例 5 の PBI 単位当りフェニルホスホン酸 5 分子のドーブPBI膜も、溶媒に溶解しないため製膜できなかった。

【0051】

【表 4】

| | ドーバント種類 | ドーバン ト量 (g) | ドーブ量 (ドーブ分子 数/PBI単位) |
|-------------|----------------------|-------------------|----------------------------|
| 実 施 例 | 1a フェニルリン酸 | 1.130 | 1 |
| | b " | 2.258 | 2 |
| | c " | 5.650 | 5 |
| | 2a ジフェニルリン酸 | 1.620 | 1 |
| | b " | 3.240 | 2 |
| | c " | 8.110 | 5 |
| 比 較 例 | 1a リン酸 | 0.635 | 1 |
| | b " | 1.270 | 2 |
| | c " | 3.180 | 5 |
| | 2a メチルリン酸 | 0.727 | 1 |
| | b " | 1.453 | 2 |
| | c " | 3.633 | 5 |
| | 3a ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 | 2.090 | 1 |
| | b " | 4.180 | 2 |
| | c " | 10.460 | 5 |
| | 4a ジ-n-Bu-リン酸 | 1.365 | 1 |
| | b " | 2.730 | 2 |
| | c " | 6.820 | 5 |
| | 5a フェニルホスホン酸 | 1.025 | 1 |
| | b " | 2.050 | 2 |

【0052】実施例3～4（溶液ブレンド法によるドーブ2，5-PBI膜の調製）

対数粘度 η_{inh} 0.86の2，5-PBIを2.000g、トリフルオロ酢酸10ml（10%濃度）に混合した後、表5に示す量のドーバントを加えて室温で一晩攪拌した。2，5-PBIは、それ単体ではトリフルオロ酢酸に10%濃度で溶解せず、ドーバントとして無機リン酸を添加しても不溶であったため、比較例としてリン酸ドーブ2，5-PBIは調製できなかった。しかし、2，5-PBI中のN-H基当たり2分子以上のフェニルリン酸、またはN-H基当たり2分子以上のジフェニルリン酸を加えると溶解した。溶解する条件は、ジフェニルリン酸1分子/N-H基ドーブの場合、2，5-PBI 10%濃度で80℃以上の加熱を必要とした。ジフェニルリン酸濃度がそれ以上の場合、室温で溶解した。均一となった溶液を、PTFEシート上にキャストイングし、40℃で脱溶媒し、80℃で真空乾燥してドーブ2，5-PBI膜を得た。ジフェニルリン酸4分子/N-H基ドーブの濃度までは、製膜可能であったが、それ以上の濃度になると、脱溶媒しても固化しなかった。また、ドーブ量は、2，5-PBIとドーバントの仕込み量から算出した。

【0053】

【表5】

| 実施例 | ドーバント種類 | ドーブ量 (ドーブ分子 数/N-H基) |
|-----|----------|---------------------------|
| 3a | ジフェニルリン酸 | 1.0 |
| b | " | 1.5 |
| c | " | 2.0 |
| d | " | 3.0 |
| e | " | 4.0 |
| 4a | フェニルリン酸 | 2.0 |

【0054】（5）評価法

ドーブ安定性（ドーバント脱離率）

ドーブ安定性評価は、ソックスレー抽出法で行った。真空乾燥した膜をガラスフィルター中にセットし、1Mメタノールにより所定時間抽出した。試料室の温度は85～90℃であった。ガラスフィルターとともに取り出して真空乾燥し、重量減少からドーバントの脱離量を測定した。実施例1～4、比較例1、2、5のドーブPBI膜およびドーブ2，5-PBI膜のフィルムの安定性を

評価した。PBI膜の脱離ドーバント量を、PBI単位当たりのドーバント分子数として、表6に示した。2, 5-PBI膜のN-H基当たりのドーバント分子数として、表7に示した。なお、PBI単位1個中に、N-H基は2個含まれる。実施例2～4の脱離ドーバント量

(N-H基当たりの分子数)とブレンドしたドーバント量(N-H基当たりの分子数)との関係を、図1に示す。

【0055】

【表6】

| | ドーバント種類 | ドーブ量 (ドーブ分子数/PBI単位) | 脱離ドーバント量 (分子/PBI) | 脱離率 (%) |
|-----|-----------|------------------------|----------------------|------------|
| 実施例 | フェニルリン酸 | 1 | 0.48 | 48.40 |
| 1a | " | 2 | 0.73 | 36.42 |
| b | " | 5 | 3.10 | 62.01 |
| 2a | ジフェニルリン酸 | 1 | 0.00 | 0.00 |
| b | " | 2 | 0.00 | 0.00 |
| c | " | 5 | 2.02 | 40.44 |
| 比較例 | リン酸 | 1 | 0.69 | 69.01 |
| 1a | " | 2 | 1.35 | 67.72 |
| b | " | 5 | 3.38 | 67.57 |
| 2a | メチルリン酸 | 1 | 0.89 | 88.67 |
| b | " | 2 | 1.90 | 94.80 |
| c | " | 5 | 4.99 | 99.98 |
| 5a | フェニルホスホン酸 | 1 | 0.76 | 75.95 |
| b | " | 2 | 1.47 | 73.28 |

【0056】

【表7】

| 実施例 | ドーバント種類 | ドーブ量 (N-H基当たり分子数) | 脱離ドーバント量 (分子/N-H基) | 脱離率 (%) |
|-----|----------|----------------------|-----------------------|------------|
| 3a | ジフェニルリン酸 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| b | " | 1.5 | 0.6 | 40.0 |
| c | " | 2.0 | 0.9 | 45.0 |
| d | " | 3.0 | 1.7 | 56.7 |
| e | " | 4.0 | 2.8 | 70.0 |
| 4a | フェニルリン酸 | 2.0 | 0.8 | 40.0 |

【0057】表6の結果より、ドーブPBI膜では、大部分のドーバントにおいて、PBI単位当たり2分子以下のものより、5分子ドーブ品の方が、脱離量が多いことが明らかである。PBI分子はリン酸基と相互作用可能なサイト(N-H基)を1単位当たり2個有しており、2分子を超えて導入されたドーバントは比較的フリーに近い状態にあると推定されるので、この事実には矛盾がない。一置換体では、比較例1のメチルリン酸は無機リン酸同等以上の脱離を示したが、一方、実施例1のフェニルリン酸の場合は、これらの半分以上に抑えられ

ている。さらに、これを二置換体としたジフェニルリン酸では、ドーブ率1～2分子/PBI単位では、全く脱離が観測されておらず、PBI分子の塩基性サイト(N-H基)におけるドーバントの安定性に優れることが明らかである。

【0058】図1の結果より、ドーブPBI膜およびドーブ2, 5-PBI膜は、同様のドーブ安定性を示した。すなわち、ドーブPBI膜およびドーブ2, 5-PBI膜は、メタノール抽出後もN-H基あたりドーバント1分子が残存し、安定化していた。表6～7の結果よ

り、N-H基1に対し、ジフェニルリン酸1分子の割合である、実施例2bのジフェニルリン酸ドーブPBI膜および実施例3aのジフェニルリン酸ドーブ2, 5-PBI膜が、良好な安定性を示した。

【0059】プロトン伝導度

PBIフィルムのプロトン伝導度は、真空乾燥した膜を乾燥状態で四端子法で測定した。測定には、横河ヒューレットパッカード株式会社製のインピーダンスアナライザー「YHP4192A」を用い、750mVで複素イン

ピーダンス測定を行い、Cole-Coleプロットより直流成分Rを読み取り算出した。結果を図2に示す。2, 5-PBIフィルムのプロトン伝導度は、二端子法で測定した以外は、上記と同様に測定を行い、算出した。また、参考例1としてナフィオン112（デュボン社製）のプロトン伝導度を測定し、算出した。結果を表7および図3に示す。

【0060】

【表8】

| 条件 | プロトン伝導性 ($\times 10^{-3}$) (S/cm) | | | |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------|
| | 実施例2b | 実施例3a | 実施例3b | 参考例1 |
| 温度 (°C) | ドーブPBI (ジフェニルリン酸1分子/N-H基) | ドーブ2,5-PBI (ジフェニルリン酸1分子/N-H基) | ドーブ2,5-PBI (ジフェニルリン酸1.5分子/N-H基) | ナフィオン112 |
| 65 | - | - | - | 45 |
| 75 | 0.51 | 7.9 | 11 | 38 |
| 80 | - | - | - | 31 |
| 85 | - | - | - | 21 |
| 100 | 0.84 | 9.4 | 18 | - |
| 125 | 1.7 | 8.8 | 26 | - |

【0061】図2に示されるように、フェニルリン酸、ジフェニルリン酸はPBI単位当たり5分子（N-H基当たり2.5分子）ドーブ品で、PBI単位当たりリン酸2分子（N-H基当たり1分子）ドーブ品と同等の伝導性を示した。常温で液体の無機リン酸を2分子以上ドーブした場合、N-H基との結合にあずからないフリーの余剰リン酸はMEA（膜電極接合体）製作時のホットプレスやスタック組み付けの圧力により滲みだしてしまう。しかし、フェニルリン酸などをドーブしたこれら固体酸はプレスでドーバントが流出しにくいいため、溶液ブレンド法によりドーバントを多めに導入することができ、無機リン酸よりも酸解離度が低い欠点をカバーできる。図2に示される、ドーバントとしてリン酸のOH基の水素をメチルで置換した構造を有するメチルリン酸を用いた比較例2では、リン酸同等の導電性が測定された。また、リン酸のOH基をフェニルで置換した構造を有するフェニルホスホン酸を使用した比較例5では、高温域においても伝導性は極めて低かった。

【0062】図3に示されるように、実施例3a、3bのジフェニルリン酸ドーブ2, 5-PBI膜は、実施例2bのジフェニルリン酸ドーブPBI膜よりも高い伝導性を示した。これは、2, 5-PBIの方が、N-H基

密度がより高いためである。しかし、ドーブ2, 5-PBI膜の伝導性は、現在、一般的に使用されている参考例1のナフィオン112よりは、低かった。これは、もともと、リン酸ドーブPBIの伝導性がナフィオンよりもかなり低いうえに、水素原子をフェニル基で置換したリン酸の酸解離度がリン酸よりも低いためである。

【0063】フィルムの吸水性

乾燥ドーブフィルムを80°Cの飽和水蒸気雰囲気中に6時間放置し重量変化を測定した。

プレス時のドーバント滲みだし

乾燥ドーブフィルムを、2枚のPTFEシートで挟み、224kgf/cm²で10分間プレスし重量変化を測定した。

【0064】実施例1～2のフェニルリン酸、ジフェニルリン酸ドーブPBI膜、および比較例1のリン酸ドーブPBI膜の、吸水量（80°C飽和水蒸気下6時間後の重量変化）およびプレス時のドーバント滲みだし量（224kgf/cm²プレス後の重量変化）の初期量に対する割合（%）を表9に示した。

【0065】

【表9】

| | | ドーパント | ドープ量 (ドープ分子 数/PBI単位) | 吸水後の 重量変化 (%) | プレス後の 重量変化 (%) |
|----------|----|----------|----------------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例 | 1b | フェニルリン酸 | 2 | 3.77 | - |
| | c | " | 5 | 5.63 | -0.43 |
| | 2a | ジフェニルリン酸 | 2 | 2.40 | - |
| | c | " | 5 | 4.89 | -0.65 |
| 比較例 | 1b | リン酸 | 2 | 6.51 | - |
| | c | " | 5 | 10.82 | -19.01 |
| 参考例 | 2 | なし | - | 6.27 | - |
| (未処理PBI) | | | | | |

【0066】実施例1～2の、ドーパントがフェニルリン酸、ジフェニルリン酸の場合、ドーパントがリン酸の比較例1に比べて吸水量が少なく、プレスによる重量減少が極めて少なかった。このように、有機リン酸ドーブPBI系膜は吸水性が低く、プレスでドーパントが流出しにくいため、ドーパントを多めに導入することができる。

【0067】メタノール遮断性

0.5 kgf/cm²に加圧した1Mメタノール水溶液を0.5 ml/分でアノード室に送り込み、セル温度70℃の、3 cm角セルを透過してカソード室から排気さ

れる透過物をコールドトラップで採取し、その重量とガスクロ分析による組成からメタノールの透過量(g/cm²)を算出し、メタノール透過性の評価結果とした。

【0068】実施例3aのジフェニルリン酸ドーブ2、5-PBI膜(膜厚70 μm)、参考例2として未ドーブPBI膜(膜厚33 μm)、参考例3としてナフィオン117膜(デュボン社製)(膜厚201 μm)のメタノール透過量を測定した。結果を図4および表10に示す。

【0069】

【表10】

| | 試験時間 | 透過物全量 | メタノール 透過量 | メタノール 透過速度 |
|------------|------|-------|-----------------------------|--|
| | (分) | (g) | ($\times 10^{-8}$) (g) | ($\times 10^{-5}$) [g/(cm ² ・分)] |
| 実施例3a | 30 | 0.08 | 0.491 | 1.82 |
| | 60 | 0.16 | 0.982 | 1.82 |
| | 120 | 0.24 | 1.47 | 1.36 |
| 参考例2 | 15 | 0.21 | 0.908 | 6.73 |
| (未ドーブPBI) | 60 | 0.41 | 1.77 | 3.28 |
| | 125 | 0.57 | 2.47 | 2.19 |
| 参考例3 | 5 | 0.75 | 49.8 | 1110 |
| (ナフィオン117) | 15 | 1.93 | 128 | 949 |
| | 30 | 4.66 | 309 | 1150 |

【0070】図4および表10の結果より、ジフェニルリン酸ドーブ2、5-PBI膜は、未ドーブPBI膜と同等のメタノール遮断性を示した。このことから、ドーブにより2、5-PBIの高次構造が変化しても、メタノール遮断性への影響はほとんどないことが明らかであ

る。ジフェニルリン酸ドーブ2、5-PBI膜のメタノール透過量は、3倍近い厚さのナフィオン117膜のメタノール透過量の100分の1程度だった。一般に、DMFC(ダイレクトメタノール燃料電池)用の高分子固体電解質膜のメタノール透過は、膜材料の構造に起因す

るものと、発電によるプロトン移動に伴うものの2種類の機構により起こると考えられる。しかし、後者プロトン移動に関しては、水和しない状態でプロトン伝導が生じるPBI系膜では、実質的にゼロに近いと考えられる〔D. Weng, R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc. Vol. 143, L1260, April (1996)〕。よって、上記膜を、燃料電池に組み込んで発電を行う場合、さらに、PBI系膜とナフィオン膜のメタノール透過量の差は広がる可能性があり、本発明のPBI系膜のメタノール遮断性はナフィオン膜と比較して優れたものである。

【0071】

【発明の効果】本発明のイミダゾール環を有する高分子化合物に、無機酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸をドーピングしてなる固体高分子電解質は、既存の無機リン酸ドーピングPBI膜よりも安定性に優れ、

実質的に高ドーピング率での使用が可能である。特に2, 5-PBI膜は、低吸水性であって耐久性、プロトン伝導性、メタノール遮断性に優れているので、燃料電池用の固体電解質、特にDMFC用高分子固体電解質膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

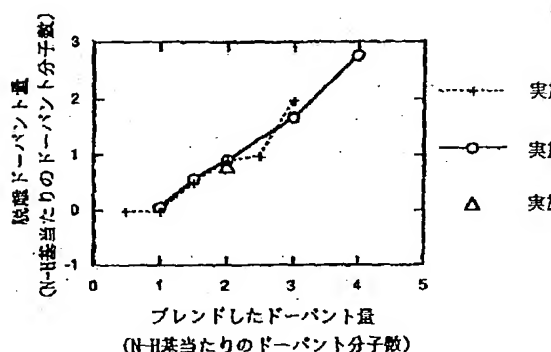
【図1】本発明のドーピングPBI系膜の、ブレンドしたドーパント量と脱離ドーパント量との関係（ドーピング安定性）を表すグラフである。

【図2】本発明のドーピングPBI膜および比較例の、プロトン伝導度と温度との関係を表すグラフである。

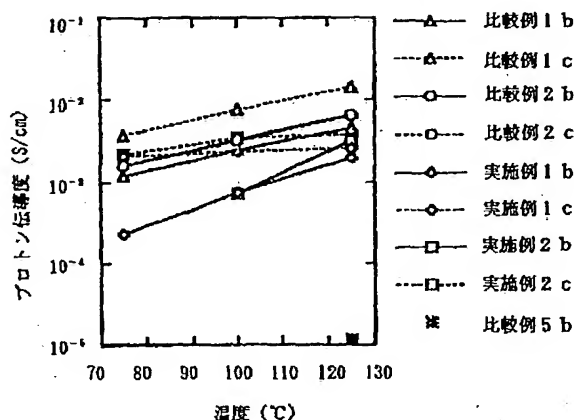
【図3】本発明のドーピングPBI系膜および参考例の、プロトン伝導度と温度との関係を表すグラフである。

【図4】本発明のドーピングPBI系膜および参考例の、メタノール透過量と時間との関係（メタノール遮断性）を表すグラフである。

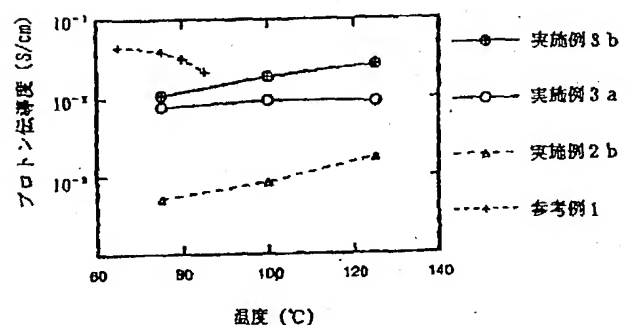
【図1】



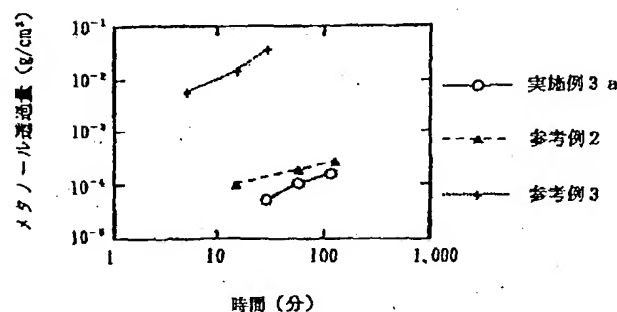
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 野崎 勝敏

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72)発明者 小柳 洋之

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72)発明者 井口 勝

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内